

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 255 393

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 74 42554

(54)

Procédé de traitement de surface des métaux contre la corrosion.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.²). C 23 F 17/00; C 09 D 5/08; C 23 F 7/00.

(22)

Date de dépôt 23 décembre 1974, à 16 h 11 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée au Japon le 21 décembre 1973,
n. 142.391/1973 au nom de Nihon Parkerizing Co., Ltd.*

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 29 du 18-7-1975.

(71)

Déposant : Société dite : SOCIÉTÉ CONTINENTALE PARKER, résidant en France.

(72)

Invention de :

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

La présente invention concerne un procédé de traitement de surface des métaux ainsi qu'un procédé de post-traitement de surface métallique portant un revêtement obtenu par conversion chimique.

La présente invention se propose d'améliorer la résistance à la corrosion de la surface des métaux.

Dans les procédés classiques de traitement de la surface des métaux destinés à améliorer la résistance à la corrosion et l'adhérence aux peintures, on a utilisé des acides et des sels renfermant des cations tels que chrome, fer, manganèse, aluminium, zinc, nickel etc..., et des anions tels que phosphates, borates, nitrates, chromates, bichromates, etc..., pour précipiter les sels insolubles sur la surface métallique. Le revêtement renfermant essentiellement un composé de titane n'offre pas, en pratique, de propriétés satisfaisantes à la fois en ce qui concerne la résistance à la corrosion et l'adhérence aux peintures. De plus, l'utilisation de solutions de traitement renfermant des ions tels que chrome, zinc, manganèse, etc..., a été limitée du fait que ces solutions nécessitent un réglage et polluent l'environnement de façon indésirable.

A la suite de recherches poussées dans le but de surmonter ces inconvénients, la Demanderesse a trouvé que l'on pouvait obtenir un revêtement ayant une meilleure résistance à la corrosion et une bonne adhérence aux peintures en appliquant par revêtement ou immersion une solution ou émulsion de traitement aqueuse d'une résine et d'un composé de titane soluble dans l'eau, sur la surface métallique.

Le revêtement formé selon la présente invention présente une meilleure résistance à la corrosion, probablement en raison de la présence du composé de titane au voisinage de la surface métallique et d'une adsorption suffisante d'un composé de titane hydrosoluble en utilisant, comme liant, une solution ou émulsion d'une résine.

Les métaux dont la surface peut être traitée selon la présente invention comprennent le fer, le zinc, l'aluminium, etc. Le métal peut être traité avec un revêtement obtenu par conversion grâce à un procédé de phosphatation à base de zinc ou un procédé de chromatisation de ce métal.

Les solutions ou émulsions de résines utilisables dans la présente invention peuvent être celles exerçant une activité en tant que liant, mais elles doivent présenter une grande résistance à la corrosion et une grande stabilité en présence d'un composé de titane hydrosoluble. Les solutions ou émulsions de résines peuvent être

classiques et comprennent celles qui sont à base de polymères vinyliques ou de copolymères d'acétate de vinyle, de chlorure de vinylidène, de chlorure de vinyle, etc..., de polymères acryliques ou de copolymères d'acrylates, d'acide acrylique, d'acide méthacrylique etc...; de polymères ou copolymères d'aminoalkyle, d'époxyde, d'uréthane, de polyester ou de styrène ; de polymères ou copolymères de polyéthylène ; de caoutchouc naturel ou synthétique ; de résines naturelles à haut poids moléculaire, etc.

Ces solutions et émulsions de résines sont utilisées à des concentrations de 0,1 à 60% en poids par rapport à la résine solide, selon le type de résine, la viscosité et le processus d'application.

Les composés de titane hydrosolubles utilisables dans la présente invention comprennent K_2TiF_6 , Na_2TiF_6 , $(NH_4)_2TiF_6$, TiF_4 , $Ti_2(SO_4)_2$, $TiOSO_4$, etc. La concentration du composé de titane hydrosoluble dépend de la solubilité, de la stabilité en présence de la solution ou émulsion de résine comme liant, du type et de la viscosité de la solution ou émulsion de résine, et du processus d'application. En général, on utilise le composé sous forme d'une solution contenant de 0,1 à 10% en poids de ce composé. Pour améliorer la solubilité du composé de titane, pour ajuster le pH de la solution ou pour stabiliser la solution ou émulsion de résine, on peut utiliser des amines telles que l'éthylamine, la diméthylamine, la triméthylamine, l'hexylamine, etc..., des bases alcalines telles que l'ammoniac, la soude caustique, la potasse caustique, etc..., et des acides minéraux tels que l'acide phosphorique, l'acide nitrique, l'acide sulfurique, l'acide fluorhydrique, etc.

Pour préparer la solution ou émulsion de traitement renfermant essentiellement une solution ou émulsion d'une résine et d'un composé de titane hydrosoluble, on peut dissoudre un composé de titane dans l'eau, puis ajouter la résine pour former la solution ou émulsion, ou bien on peut dissoudre la résine ou la disperser dans l'eau pour former la solution ou émulsion, puis ajouter le composé de titane hydrosoluble sous forme d'un produit solide tel quel ou sous forme de solution, ou bien on peut ajouter simultanément le composé de titane hydrosoluble et la résine pour former la solution ou émulsion. La proportion de la résine au composé de titane hydrosoluble, exprimé en poids peut être de 100:1 à 1:10 de préférence de 20:1 à 1:1.

La solution ou émulsion de traitement telle quelle ou dispersée avec un pigment peut être appliquée si on le désire sur la surface

métallique à traiter, par immersion, coulée, à la brasse, ou par étalement à l'aide d'un rouleau, puis on la laisse reposer telle quelle, ou bien on la sèche pour former un revêtement dur présentant une plus grande résistance à la corrosion. Le processus de

5 revêtement ou d'immersion peut être mis en oeuvre à une température comprise entre la température ambiante et 80°C. Le séchage peut être effectué à une température se situant entre 80° et 250°C pendant 0,2 à 10 minutes.

Le revêtement obtenu selon la présente invention a une excellente

10 lente résistance à la corrosion et adhère parfaitement aux peintures.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention, tous les pourcentages étant exprimés en poids.

Exemple 1.

15 On dissout 1 gramme de fluorure de potassium-titane (K_2TiF_6) dans 500 millilitres d'eau et on ajoute à la solution une émulsion aqueuse à 46% de résine acrylique (50 g, "Primal E-269" préparée par Nippon Acryl Co.) et on la complète à un litre par dilution à l'eau afin de préparer l'émulsion de traitement contenant la résine

20 acrylique solide à une concentration de 2,3% et du fluorure de potassium-titane à une concentration de 0,1%. Cette émulsion de traitement est appliquée sur une plaque d'aluminium dégraissée et nettoyée du type 2S par un processus d'immersion et la plaque d'aluminium revêtue est séchée à 120°C pendant trois minutes. On soumet

25 la plaque traitée à un essai de corrosion basé sur l'essai de pulvérisation d'une solution saline selon la norme JIS Z-2371 (désigné ci-après par essai de pulvérisation d'une solution saline). Le tableau I montre certains des résultats obtenus.

Tableau I

30	Période d'essai	Essai de pulvérisation sur une plaque d'aluminium traitée	
		dans une émulsion-solution à 2,3%	dans une solution selon la présente invention
35	100 heures	60 à 80% de taches blanches	Inchangé
	200 heures	100% de taches blanches	Inchangé
40	Quantité appliquée	300 à 350 mg/m ²	300-350 mg/m ²

Exemple 2.

On dissout 1 gramme, 3 grammes ou 5 grammes de fluorure d'ammonium-titane $[(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6]$ dans 500 millilitres d'eau et on ajoute à chacune des solutions une émulsion aqueuse à 40% de résine acrylique (50 g, "Tocryl N-142" préparée par Toyo Ink Co.) comme liant et on complète avec de l'eau jusqu'à un volume de 1000 millilitres. On ajuste le pH de chaque émulsion résultante à 1-2 par addition de 10 grammes d'acide phosphorique à 75%. On prépare ainsi trois émulsions de traitement ayant des concentrations différentes de 1 gramme 3 grammes et 5 grammes/litre comme pour $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ et ayant par ailleurs la même concentration. On applique séparément à la brasse l'émulsion de traitement sur la plaque d'aluminium dégraissée et nettoyée du type 2S et on sèche dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1. La plaque d'aluminium revêtue est soumise à l'essai de résistance à la corrosion sur la base de l'essai de pulvérisation d'une solution saline. En outre, on applique sur une plaque d'aluminium dégraissée et nettoyée une solution de peinture classique pour protéger des boîtes à l'aide d'un enducteur à barre et on sèche à 180°C pendant six minutes pour obtenir des échantillons revêtus d'une pellicule ayant une épaisseur de 3 microns. Les échantillons préparés selon la présente invention et traités d'une façon classique sont plongés dans l'eau pure à 80°C pendant trente minutes et on compare le blanchiment de la pellicule. Le tableau II présente certains résultats obtenus.

25

Tableau II

	$(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ g/litre	H_3PO_4 à 75% g/litre	<u>Essai de pulvérisation de solution saline</u>		Essai de blanchiment
			168 heures	500 heures	
30	0	0	100% de taches	-	100% de taches
	0	10	100% de taches	-	100% de taches
	1	10	Inchangé	50% de taches	100% de taches
35	3	10	Inchangé	Inchangé	Inchangé
	5	10	Inchangé	Inchangé	Inchangé

Exemple 3.

On dégraisse, nettoie et traite du fer SPC-1 avec une solution

de phosphatation à base de zinc ("Bonderite 137" préparée par Nippon Parkerizing Co.). On plonge la plaque préalablement traitée dans une émulsion aqueuse contenant du fluorure d'ammonium-titane $[(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6]$ à une concentration de 10 grammes/litre et une émulsion de résine acrylique ("Tocryl X-2009" préparée par Toyo Ink. Co.) à une concentration de résine solide de 3%, puis on sèche à 120°C pendant trois minutes. On soumet la plaque traitée à l'essai de résistance à la corrosion par pulvérisation d'une solution saline. Le tableau III présente certains des résultats obtenus.

10

Tableau III

Echantillon	Essai de pulvérisation d'une solution saline		
	0,5 heure	1 heure	2 heures
15 Pas de post-traitement	100% de taches rouges	-	-
Post-traitement avec l'émulsion de résine seule	10-30% de taches rouges	80% de taches rouges	100% de taches rouges
20 Post-traitement selon la présente invention	Inchangé	Inchangé	Inchangé

Exemple 4.

On dégraisse, nettoie et traite au préalable une plaque d'acier galvanisé avec une solution de phosphatation à base de zinc. On applique ensuite sur la pellicule prétraitée une dispersion aqueuse contenant du fluorure d'ammonium-titane $[(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6]$ à une concentration de 10 grammes/litre et du polyvinylidène (dérivant de "Diophane 290D" préparé par Petroleum Chemical Badish Co.) à une teneur en résine solide de 10% comme liant, à l'aide d'un procédé d'enduction au rouleau et on sèche à 120°C pendant trois minutes. On soumet la plaque post-traitée à l'essai de résistance à la corrosion par pulvérisation d'une solution saline. Le tableau IV présente certains des résultats obtenus dans cet exemple.

Tableau IV

Echantillon	1 heure	2 heures	Largeur du gonflement au bout de 120 heures [*] (des deux côtés)
Pas de post-traitement	50% de taches blanches	100% de taches blanches (rouille)	10-20 mm
Post-traitement avec l'émulsion de résine	3% de taches blanches	80% de taches blanches (rouille)	10 mm
Post-traitement selon la présente invention	Inchangé	20% de taches blanches (rouille)	moins de 3 mm

* Essai de pulvérisation d'une solution saline après revêtement avec la peinture aminoalkyd à une épaisseur de 20 microns.

- REVENTICATION -

Procédé de traitement d'une surface métallique, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer par enduction ou immersion, une solution ou émulsion de traitement constituée essentiellement d'une
5 solution ou émulsion aqueuse d'une résine et d'un composé de titane hydrosoluble, sur la surface du métal, telle quelle ou sur laquelle a été appliqué un revêtement obtenu par conversion chimique.